

EP28851 (3)

3273-181P

XP-002268780

AN - 1978-34357A [19]

CPY - MITU

DC - E13

FS - CPI

IC - C07D313/04

MC - E07-A03C

M3 - [01] J5 M320 M280 F130 J521 N050 N160 N340 N111 N112 N113 N114 M510

M521 M530 M540 M720 M413 M902

PA - (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND LTD

PN - JP53034789 A 19780331 DW197819 000pp

- JP60016436B B 19850425 DW198521 000pp

PR - JP19760109667 19760913

RR - 00357

XIC - C07D-313/04

AB - J53034789 In the method for purifying epsilon-caprolactone comprising distilling a reaction mixt. contg. epsilon-caprolactone as obtd. by oxidn. of cyclohexanone to remove impurities, improvement comprises removing high boiling components prior to the distn.

- Since the reaction mixt. usually contains cyclohexanone in an amt. 3-10 times that of epsilon-caprolactone, and high boiling components are present in a diluted state, the loss of epsilon-caprolactone by the heating-evaporation operation is very small. In the subsequent distn. of cyclohexanone, the high boiling components are no longer present in the tower bottom so that the loss of epsilon-caprolactone can be decreased to about 1/5 of that caused in a conventional purification process.

- The high boiling components include caprolactone oligomers, caprolactone polymers, hydroxycaproic acid and other unconfirmed high boiling substances. Removal of these high b.pt. components is usually conducted by distn. at >270 degrees C, pref. >300 degrees C (normal press).

IW - PURIFICATION EPSILON CAPROLACTONE PREPARATION OXIDATION CYCLOHEXANONE  
DISTIL AFTER REMOVE HIGH BOILING COMPONENT

IKW - PURIFICATION EPSILON CAPROLACTONE PREPARATION OXIDATION CYCLOHEXANONE  
DISTIL AFTER REMOVE HIGH BOILING COMPONENT

NC - 001

OPD - 1976-09-13

ORD - 1978-03-31

PAW - (MITU ) MITSUBISHI CHEM IND LTD

TI - Purificn. of epsilon-caprolactone prepd. by oxidn. of cyclohexanone -  
by distilling after removing high boiling components

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53-34789

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 D 313/04

識別記号

②日本分類 16 E 518.1  
庁内整理番号 6347-44

④公開 昭和53年(1978)3月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑥ε-カプロラク톤の精製法

⑦発明者 岡信孝

北九州市若松区大井戸町6番6号

①特願 昭51-109667

②出願 昭51(1976)9月13日

⑧出願人 三菱化成工業株式会社

③発明者 滝川幸雄

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

北九州市八幡西区西王子町3番555-13号

⑨代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ε-カプロラク톤の精製法

2 特許請求の範囲

- (1) シクロヘキサノンを経化して得たε-カプロラク톤を含む反応混合物を蒸留することにより不純物を除去するε-カプロラク톤の精製法において、未反応シクロヘキサノンの蒸留工程よりも前に高沸ハルツを除去することを特徴とするε-カプロラク톤の精製法。

3 発明の詳細な説明

本発明はε-カプロラク톤の精製法に関するものである。

さらに詳しくは、本発明は蒸留によりε-カプロラク톤を精製する法の改良に関する。

ε-カプロラク톤はポリエステルポリオール、ε-カプロラク<sup>ト</sup>などの原料として工業的に有用な化合物である。

ε-カプロラク톤の製造法としては、例え

ば、シクロヘキサノンをアセトアルデヒドとともに酸化する方が代表的である。この方法により得られる反応混合物中には、ε-カプロラク톤の他に、酢酸、未反応シクロヘキサノン、アセトアルデヒドなどが含まれている。これらの不純物は通常、蒸留により沸点の低いものより順次除去されるが、ε-カプロラク톤は高温では重合し易いという性質を有する。したがって、酢酸、アセトアルデヒドの除去は容易にできるが、沸点の高いシクロヘキサノン(常圧沸点155.6℃)の蒸留は困難である。すなわち、シクロヘキサノンの蒸留は、減圧で行なつても実際の塔底温度は100℃以上の高温となり、ε-カプロラク톤の損失が大きくなることは避けられない。従来、この欠点を改良するために、例えば、蒸留塔内での滞留時間を短くしたり、また、環流比を小さくしたりすることが提案されているが、未だ十分ではなかつた。

本発明者等は上記実情に鑑み、シクロヘキサノンの蒸留工程におけるε-カプロラク톤の

損失を防止する方法につき検討をしたところ、  
 ーカプロラク톤の損失原因が粗ーカプロ  
 ラク톤中に含有される高沸ハルツ成分に起因  
 することを見い出した。特に、シクロヘキサノ  
 ンの蒸留工程では塔底にーカプロラク톤と  
 ともに高沸ハルツ成分が凝縮された形で存在す  
 るので、ーカプロラク톤の損失が著しい結  
 果となる。本発明者等はこの知見に基づき更に  
 検討を進めたところ、シクロヘキサノンの蒸留  
 工程よりも前に、例えば塔底より高沸ハルツ成  
 分を除く蒸留を行なうと、シクロヘキサノンの  
 蒸留工程でのーカプロラク톤の損失が格段  
 に少なくなるばかりか、その後の蒸留工程でも  
 ーカプロラク톤の損失が殆んどなくなること  
 を確認し本発明を完成した。

すなわち、本発明の要旨は、シクロヘキサノ  
 ンを酸化して得たーカプロラク톤を含む反  
 応混合物を蒸留することにより不純物を除去す  
 るーカプロラク톤の精製法において、未反  
 応シクロヘキサノンの蒸留工程よりも前に高沸

ハルツを除去することを特徴とするーカプロ  
 ラク톤の精製法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明の精製法  
 が適用されるーカプロラク톤の製造方法と  
 しては、シクロヘキサノンを酸化する方法であ  
 ればよく、例えば、シクロヘキサノンとアセト  
 アルデヒドとを共酸化する方法、シクロヘキサ  
 ノンを過酢酸あるいは過酸化水素にて酸化する  
 方法などが挙げられる。これら反応により得ら  
 れた、ーカプロラク톤を含有する反応混合  
 物より不純成分を除去して精製ーカプロラク  
 トンを得るが、例えば、シクロヘキサノンをア  
 セトアルデヒドとともに酸化して得た反応混合  
 物は通常、ーカプロラク톤のほか、酢酸、  
 シクロヘキサノン、アセトアルデヒド、その他  
 構造不明の副生物などの不純成分を含んでおり、  
 不純成分は沸点の低い化合物より順次、蒸留に  
 より除去される。例えば、先ず、アセトアルデ  
 ヒド(常圧沸点 $20^{\circ}\text{C}$ )、次いで酢酸(常圧沸  
 点 $118^{\circ}\text{C}$ )、シクロヘキサノン(常圧沸点

$158.6^{\circ}\text{C}$ )と除去し、最後にーカプロラク  
 トン(常圧沸点 $233.3^{\circ}\text{C}$ )を蒸留により分離回収  
 する。

本発明の精製法はシクロヘキサノンの蒸留工  
 程よりも前に予め高沸ハルツ成分を除去するこ  
 とを必須要件とするものである。高沸ハルツ成  
 分とは例えば、カプロラクトンオリゴマー、カ  
 プロラクトンポリマー、ヒドロキシカプロン酸、  
 その他構造不明の高沸物である。通常、高沸ハ  
 ルツ成分の除去操作は例えば、 $270^{\circ}\text{C}$ 以上、  
 好ましくは $300^{\circ}\text{C}$ 以上(常圧)の沸点のもの  
 を蒸留分離して除去することにより行なわれる。  
 蒸留に際しては、常圧沸点 $337.5^{\circ}\text{C}$ のアジピン  
 酸が一部分気相側に行く程度の温度、圧力条件  
 が好都合である。高沸ハルツ成分の分離は通常  
 の昇温装置で実施できるが、上昇膜型蒸発  
 器(クスター型)又は降下膜型蒸発器を使用  
 すると、滞留時間が短かくーカプロラク  
 トンの損失が少ないので好ましい。

本発明の精製法による高沸ハルツ成分の除去

工程では、通常、ーカプロラク톤に対して  
 $3 \sim 10$ 倍量のシクロヘキサノンが共存して  
 おり、高沸ハルツ成分が希釈された状態で存在  
 するので、加熱蒸発操作を行なつてもーカプロ  
 ラク톤の損失は極めて少ない結果となる。  
 また、この段階で高沸ハルツ成分を除去するこ  
 とにより、後のシクロヘキサノンの蒸留時には  
 塔底に高沸ハルツ成分が高濃度で存在すること  
 がなくなるので、ーカプロラク톤の損失は  
 少なくなるのである。

本発明を具体的に実施するには、例えば、第  
 1図に示すような精製プロセスで行なうことが  
 できる。以下、シクロヘキサノンとアセトアル  
 デヒドの共酸化により得られた反応混合物を例  
 にとり説明する。

先ず、反応混合物をパイプ(7)よりアセトアル  
 デヒド分離塔(1)に供給し、アセトアルデヒドを  
 パイプ(8)より回収する。この分離塔(1)の条件は、  
 通常、塔頂で圧力が $500 \sim 2000$  Torr、好まし  
 くは $760 \sim 1500$  Torr、温度が $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で

ある。次いで、塔底成分は酢酸分離塔(2)に供給され、パイプ(9)より酢酸を回収する。この操作は塔頂の圧力を $\sim 100$  Torr程度にして実施される。続いて、塔底成分は蒸発装置(3)に送られ、ここで加熱によりガスと霧状の液滴との混合物となされ、サイクロン型ミスト分離器(4)に送られる。ここで高沸ハルツ成分を分離し、高沸ハルツ成分はパイプ(10)より抜き出される。蒸発装置での加熱は通常、 $150^{\circ}\text{C}$ 以上の熱媒又は熱気を用いて行なわれるが、(3)に送られた混合物の約 $95\%$ 以上が気化されるような条件が好ましい。(4)で高沸ハルツ成分を除去した後のガスはシクロヘキサノン分離塔(5)へ供給する。シクロヘキサノン分離塔(5)では例えば $5$  Torr程度の高真空中で塔頂温度を $25^{\circ}\text{C}$ 程度としてシクロヘキサノンをパイプ(11)より回収する。塔底成分は最後に $\epsilon$ -カプロラクトン精留塔(6)に供給し、頂部のパイプ(12)より $\epsilon$ -カプロラクトン精製品を得る。この精留塔(6)の温度もできるだけ低くして例えば、 $95^{\circ}\text{C}$ 前後の塔頂温度とす

るのがよい。また、蒸留残渣はパイプ(13)より抜き出し、精製系の途中に循環してもよい。

上述した本発明の精製法によれば、シクロヘキサノンの蒸留工程での $\epsilon$ -カプロラクトンの損失が従来法の約 $5$ 分の $1$ に減少するので工業的に好ましい。

次に、本発明を参考例および実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 参考例 [ $\epsilon$ -カプロラクトンの製造例]

内容積 $30\text{L}$ の攪拌機付流通式オートクレーブに、シクロヘキサノン $63.9$ 重量 $\%$ 、アセトアルデヒド $36.1$ 重量 $\%$ 、触媒としてナフテン酸コバルトをコバルトとして $9$  ppm含む混合液を $19.2\text{L/hr}$ の割合で供給し、一万、酸素 $8$ 容置 $\%$ および酸素 $92$ 容置 $\%$ から成る混合ガスを酸素として $90$ モル/hrとなるように供給し、反応温度 $50^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $10\text{kg/cm}^2$ で連続反応を行つた。

得られた反応混合物を分析したところ、 $\epsilon$ -カプロラクトン $11.2$ 重量 $\%$ 、酢酸 $34.4$ 重量 $\%$ 、アセトアルデヒド $0.9$ 重量 $\%$ 、シクロヘキサノン $48.1$ 重量 $\%$ 、その他成分 $5.3$ 重量 $\%$ の割合であつた。

#### 実施例

上記参考例で得られた反応混合物を第1図に示す精製装置を用いて精製した。先ず、パイプ(7)より反応混合物を $16\text{kg/hr}$ の割合で供給すると同時にアセトアルデヒド分離塔(1)の塔底温度を下げるためシクロヘキサノンと等モルの酢酸エチルを供給し第1表に示す操作条件で精製を行ないパイプ(12)より精製 $\epsilon$ -カプロラクトンを $172\text{g/hr}$ の割合で得た。なお、反応混合物と同時に加えた酢酸エチルは酢酸分離塔(2)で酢酸と共に留去した。

第 1 表

|                        | 温 度( $^{\circ}\text{C}$ ) |     | 圧 力<br>(Torr) |
|------------------------|---------------------------|-----|---------------|
|                        | 塔 頂                       | 塔 底 |               |
| アセトアルデヒド分離塔            | 19.6                      | 105 | 760           |
| 酢 酸 分 離 塔              | 25.7                      | 106 | 60            |
| 蒸 発 装 置                | 230 *                     | —   | —             |
| シクロヘキサノン分離塔            | 25                        | 139 | 5             |
| $\epsilon$ -カプロラクトン精留塔 | 95                        | 204 | 5             |

\* 加熱ジャケット温度

このような試験に際し、各蒸留工程における $\epsilon$ -カプロラクトンの損失率を測定した。その結果を第2表に示す。

#### 比較例

高沸ハルツ成分を除去しないことを除いては実施例と同一条件で $\epsilon$ -カプロラクトンを精製し、損失率を測定した。その結果を第2表に併記する。

特開昭53-34789 (4)

第 2 表

|              | ε-カプロラクトン損失率 (%) |      |
|--------------|------------------|------|
|              | 実施例              | 比較例  |
| 総 損 失 率      | 3.8              | 17.7 |
| アセトアルデヒド分離塔  | 1.6              | 1.6  |
| 酢酸分離塔        | 0.4              | 0.4  |
| 蒸 発 器        | 0                | —    |
| シクロヘキサノン分離塔  | 1.6              | 14.9 |
| ε-カプロラクトン精留塔 | 0.2              | 0.8  |

ノン分離塔、(6)はε-カプロラクトン精留塔を示す。

出 願 人 三菱化成工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 長 谷 川 一 郎

ほかノ名

第2表の結果から、本発明の精製法の方がε-カプロラクトンの総損失率が低いことが判る。特に、シクロヘキサノン分離塔での損失率の差は非常に大きいことが判る。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の精製法の一例を示すフローシートであり、(1)はアセトアルデヒド分離塔、(2)は酢酸分離塔、(3)は上昇薄膜型蒸発器、(4)はサイクロン型ミスト分離器、(5)はシクロヘキサ

第 1 図

